

**PHOTOGRAPHIC ELEMENT HAVING PROTECTIVE LAYER****Publication number:** JP4073746**Publication date:** 1992-03-09**Inventor:** OIKAWA WATARU**Applicant:** FUJI PHOTO FILM CO LTD**Classification:**

**- international:** C08F299/06; C09D4/02; C09D5/00; G03C1/00;  
G03C1/76; C08F299/00; C09D4/02; C09D5/00;  
G03C1/00; G03C1/76; (IPC1-7): C08F299/06;  
C09D4/02; C09D5/00; G03C1/76

**- european:****Application number:** JP19900187803 19900716**Priority number(s):** JP19900187803 19900716[Report a data error here](#)**Abstract of JP4073746**

**PURPOSE:**To improve flaw resistance and adhesiveness by coating the above element with a compsn. contg. urethane acrylate and polyfunctional acrylate and curing the coating by irradiation with radiations. **CONSTITUTION:**This element is coated with the compsn. contg. the urethane acrylate and the polyfunctional acrylate. The urethane acrylate easily forms a crosslinked bond when irradiated with suitable radiations. The polyfunctional acrylate is an acrylic monomer having at least two acryl ester groups and has the effect of increasing the hardness of the protective coating layer, enhancing the adhesive strength and accelerating rapid curing in the compsn. curable with the radiations. Then, the flaw resistance and adhesiveness are improved. The wettability of the protective coating layer with the surface of a base is improved and the adhesiveness is enhanced if an org. solvent having the property to swell triacetyl cellulose is added to this compsn.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

## ⑫ 公開特許公報(A) 平4-73746

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

G 03 C 1/76  
C 08 F 299/06  
C 09 D 4/02  
5/00

識別記号

5 0 1  
MRX  
PDZ

庁内整理番号

6906-2H  
6917-4J  
7242-4J

④ 公開 平成4年(1992)3月9日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全11頁)

⑭ 発明の名称 保護層を有する写真要素

⑮ 特 願 平2-187803

⑯ 出 願 平2(1990)7月16日

⑰ 発 明 者 及 川 亘 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式  
社内⑱ 出 願 人 富士写真フイルム株式 神奈川県南足柄市中沼210番地  
会社

## 明 細 書

1. 発明の名称 保護層を有する写真要素

2. 特許請求の範囲

1. 支持体上に少なくとも一つの画像担持層及び保護被覆層を有する写真要素において、ウレタ  
ンアクリレートおよび多官能アクリレートを含む  
組成物をコーティングし、次いでこの組成物を放  
射線照射により硬化して保護被覆層を形成したこ  
とを特徴とする保護被覆層を有する写真要素。

2. トリアセチルセルロース支持体上に少なく  
とも一つの画像担持層及び該画像担持層の反対側  
に保護被覆層を有する写真要素において、ウレタ  
ンアクリレート、多官能アクリレートおよびトリ  
アセチルセルロース膨潤性の有機溶媒を含む組成  
物をコーティングし、次いでこの組成物を放射線  
照射により硬化して保護被覆層を形成したことを  
特徴とする保護被覆層を有する写真要素。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は保護被覆層を有する写真要素に関する。

更に詳しくは、本発明は、透明で可とう性に富み  
支持体との接着性が良好な耐傷性層を形成してな  
る写真要素に関する。

(従来の技術)

ハロゲン化銀写真感光材料は、取扱中に擦傷が  
つき精度の高い優れた記録が損なわれることがあ  
る。更に、カメラの高速オートローディング化、  
現像処理の高速化などにともない取扱中の擦傷が  
つき易くなり、改善が要求されている。そのため、  
今までに多くの写真材料保護被覆物が開発されて  
いる。

例えば、特開昭61-172144号に記載さ  
れているペンタエリスリトールトリアクリレート  
モノマーとペンタエリスリトールテトラアルキレ  
ートモノマーと光重合開始剤保護被覆物では十分  
な耐傷性が得られず、又、米国特許第40921  
73号、米国特許第4333998号に記載され  
ている保護被覆層では耐傷性は得られたが支持体  
との接着性が不十分であった。又、特開昭61-  
201248号、特開昭61-201250号、

特開昭61-201249号や、特開昭61-201251号などに記載の保護被覆物は、ゼラチンとの密着はよいが支持体との密着は不十分であった。

(発明が解決しようとする課題)

本発明の目的は、耐傷性及び接着性に優れた保護被覆層を有する写真要素を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

支持体上に少なくとも一つの画像担持層及び保護被覆層を有する写真要素において、ウレタンアクリレートおよび多官能アクリレートを含む組成物をコーティングし、次いでこの組成物を放射線照射により硬化して保護被覆層を形成することにより達成される。好ましくは、トリアセチルセルロース支持体上に少なくとも一つの画像担持層及び該画像担持層の反対側に保護被覆層を有する写真要素において、ウレタンアクリレート、多官能アクリレートおよびトリアセチルセルロース影響性含有有機溶媒を含む組成物をコーティングし、次いでこの組成物を放射線照射により硬化して保護

被覆層を形成することにより達成される。

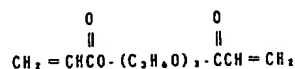
本発明の保護被覆層に使用する放射線硬化可能な組成物の第一必須成分はウレタンアクリレートである。ここでウレタンアクリレートとは、同一分子内にウレタン結合を有したアクリル酸エステルを示す。ウレタンアクリレートは単量体、オリゴマーもしくは重合体またはそれらの混合物のいずれであってもよい。ウレタンアクリレートは公知の物質であって、これまで放射線硬化可能な組成物に用いられている。ウレタンアクリレートは適当な放射線照射により容易に架橋結合を形成する。本発明の好ましい態様に於いては、ウレタンアクリレートは、ジイソシアネートとポリオールを反応させ更にヒドロキシアクリレートまたはヒドロキシメタクリレートと反応させることによって製造される。ジイソシアネートとして、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、メチレンビス(4-シクロヘキシルイソシアネート)、トリメ

チルヘキサメチレンジイソシアネート等が挙げられるがこれらに限定されない。更に好ましくはジイソシアネートとして脂肪族或いは脂環式ジイソシアネートであり、ヘキサメチレンジイソシアネート、メチレンビス(4-シクロヘキシルイソシアネート)、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、イソホレンジイソシアネート等が挙げられる。ポリオールとしては、ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、エトキシ化ビスフェノールA、エトキシ化ビスフェノールSスピログリコール等が挙げられるがこれらに限らない。ヒドロキシアクリレートまたはヒドロキシメタクリレートとしては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシメタクリレートペンタエリスリトールトリアクリレート等が挙げられるがこれらに限らない。

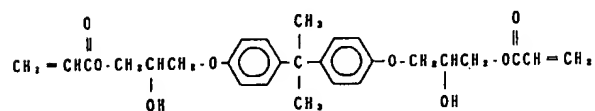
本発明の保護被覆層に使用する放射線硬化可能な組成物の第二必須成分は多官能アクリレートである。多官能アクリレートは少なくとも2つのアクリルエステル基を持つアクリル単量体である。

この種の単量体は、放射線硬化可能な組成物中に於いて、保護被覆層の硬度を増大し、接着力を高めかつ急速硬化を促す作用をする。具体例として、次の(a)から(c)まで挙げるがこれらに限らない。

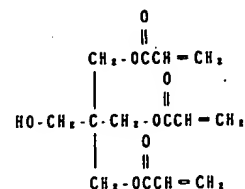
(a) トリプロピレングリコールジアクリレート (TPGDA)



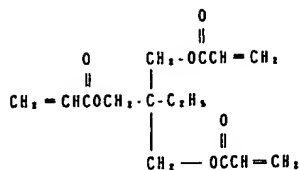
(b) ビスフェノールAジグリシジルエーテルアクリレート



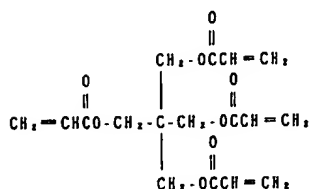
(c) ペンタエリスリトールトリアクリレート (PETA)



## (d) トリメチロールプロパントリアクリレート (TMPTA)



## (e) ペンタエリスリトールテトラアクリレート



本発明の保護被覆層に使用する組成物に、トリアセチルセルロース膨潤性の有機溶剤を加えることにより、支持体上に保護被覆層をコーティングする際の該保護被覆層の支持体上への濡れ性を良好化させ接着性を高めることができる。特に、該支持体がトリアセチルセルロースの場合該有機溶剤

は該保護被覆層の組成物の一部を支持体表面に浸透させ（アンカリング効果）接着性を更に高めることができる。トリアセチルセルロース膨潤性の有機溶剤としては、トリアセチルセルロースを膨潤させる有機溶剤であればよく、好ましくは、アセトン、メチレンクロライド、メチルエチルケトン、酢酸メチル、メチルセロソルブアセテート、ニトロメタンであり、更に好ましくは、アセトン、メチレンクロライドである。

本発明の保護被覆層にはその他の放射線硬化可能な成分を加えてもよい。例えば、エチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、N-ビニルピロリドン、イソボルニルアクリレートの様な組成物の粘度調整剤があげられる。

本発明の保護被覆層の組成比は任意の比率でよく、ウレタンアクリレートは5～95wt%、好ましくは10～90wt%、多官能アクリレートは95～5wt%、好ましくは10～90wt%である。また保護被覆層の厚みは、好ましくは0.1～20μ、更に好ましくは3～10μである。

本発明に用いられる放射線は従来より知られている紫外線、電子線などが使用でき、大気下、不活性ガス雰囲気下、真空下で照射を行なってもよい。

本発明に用いられる基材の支持体としては、特に限定されないが各種のプラスチックフィルムが使用でき、好ましいものとしてはセルロース誘導体（例えばジアセチル、トリアセチル、プロピオニル、デタノイル、アセチルプロピオニルアセテートなど）、ポリアミド、米国特許第3,023,101号記載のポリカーボネート、特公昭48-40414号などに記載のポリエステル（例えばポリエチレンテレフタレート、ポリ-1,4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなど）、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリスルホン、ポリアクリレート、ポリエーテルイミドなどであり、特に好ましいのはトリアセチルセルロース、ポリエチレンテレフタレートである。

これら、支持体は柔軟性付与等の目的で可塑性を添加、使用される事もある。特にセルロースエ

ステルでは、トリフェニルフォスフェート、ジフェニルジフェニルフォスフェート、ジメチルエチルフォスフェート等の可塑性含有物が通常である。

これら支持体はポリマー種によって異なるが、厚みは1mm程度のシートから20μ程度の薄膜フィルム迄、用途によって使い分けられるが常用されるのは50μ～300μの厚み範囲である。

これら支持体ポリマーの分子量は、1万以上のものが好ましく、更に2万～80万のものが好ましい。

支持体は、ベース色味のニュートラル化、ライトバイビング防止、ハレーション防止などの目的のために染料を含有してもよい。

これら支持体上に写真層（例えば感光性ハロゲン化銀乳剤層、中間層、フィルター層など）を強固に接着させるために薬品処理、機械的処理、コロナ放電処理、火焰処理、紫外線処理、高周波処理、グロー放電処理、活性プラズマ処理、レーザー処理、混酸処理、オゾン酸化処理、などの表面活性化処理をした後、直接写真乳剤を塗布して接

着力を得てもよいし、一旦これらの表面処理をした後、あるいは表面処理なしで下塗層を設けこの上に写真乳剤層を塗布する方法でもよい。

その際、セルロース誘導体に対しては、メチレンクロライド／ケトン／アルコール混合系有機溶剤に分散したゼラチン液を単層塗布し、下塗層を付与するのが用いられる。

ゼラチン硬化剤としてはクロム塩（クロム明ばんなど）、アルデヒド類（ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒドなど）、イソシアネート類、活性ハロゲン化合物（2, 4-ジクロロ-6-ヒドロキシエートリアジンなど）、エピクロルヒドリン樹脂などを挙げることができる。これら下塗液には、必要に応じて各種の添加剤を含有させることができる。例えば界面活性剤、帯電防止剤、アンチハレーション剤着色用染料、顔料、塗布助剤、カブレ防止剤等である。本発明の下塗液を使用する場合には、レゾルシン、抱水クロラール、クロロフェノール等の如きエッチング剤を下塗液中に含有させることもできる。

層で用いられる。

その場合の親水性コロイド層のバインダーとしては、例えばゼラチン、コロイド状アルブミン、カゼインなどの蛋白質；カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース化合物；寒天、アルギン酸ソーダ、でんぷん誘導体等の糖誘導体；合成親水性コロイド例えばポリビニルアルコール、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリアクリル酸共重合体、ポリアクリルアミドまたはこれらの誘導体および部分加水分散物、デキストラン、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリル酸エステル、ロジン等が挙げられる、必要に応じてこれらのコロイドの二つ以上の混合物に使用してもよい。

この中で最も用いられるのはゼラチンあるいはその誘導体であるがここに言うゼラチンはいわゆる石灰処理ゼラチン、酸処理ゼラチンおよび酵素処理ゼラチンを指す。

本発明に於いては又アニオン、ノニオン、カチオン、ペタイン性含フッ素界面活性剤を併用する

本発明の下びき層には $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、の如き無機物微粒子又はポリメチルメタクリレート共重合体微粒子（1～10 $\mu\text{m}$ ）をワット剤として含有することができる。

本発明にかかわる下塗液は、一般によく知られた塗布方法、例えばディップコート法、エアナイフコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、或いは米国特許第2, 681, 294号明細書に記載のホッパーを使用するエクストルージョンコート法等により塗布することができる。必要に応じて、米国特許第2, 761, 791号、3, 508, 947号、2, 941, 898号、及び3, 526, 528号明細書、原崎勇次著「コーティング工学」253頁（1973年、朝倉書店発行）等に記載された方法により2層以上の層を同時に塗布することができる。

本発明の基材はハロゲン化銀乳剤層、バック層、保護層、中間層、アンチハレーション層などで、構成されているが、これらは主に親水性コロイド

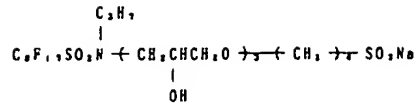
ことができる。

これらの含弗素界面活性剤は特開昭49-10722号、英国特許第1, 330, 356号、特開昭53-84712号、同54-14224号、同50-113221号、米国特許第4, 335, 201号、同4, 347, 308号、英国特許第1, 417, 915号、特公昭52-26687号、同57-26719号、同59-38573号、特開昭55-149938号、同54-48520号、同54-14224号、同58-200235号、同57-146248号、同58-196544号、英国特許第1, 439, 402号、などに記載されている。

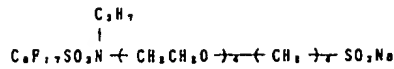
これらの好ましい具体例を以下に記す。



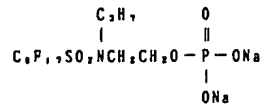
I - 4



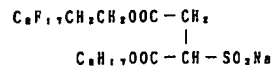
I - 5



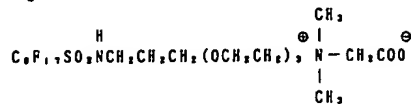
I - 6



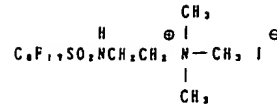
I - 7



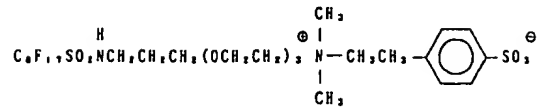
I - 8



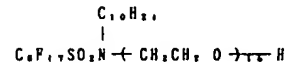
I - 9



I - 10



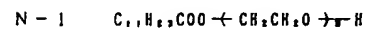
I - 11



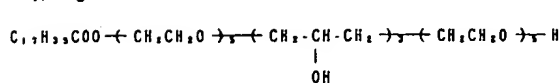
本発明においてはノニオン性界面活性剤を用いてもよい。

以下に本発明に好ましく用いられるノニオン界面活性剤の具体例を示す。

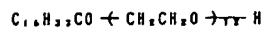
化合物例



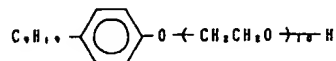
N - 2



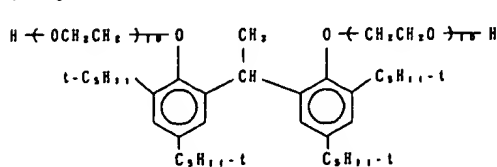
N - 3



N - 4



N - 5



本発明で使用する含弗素界面活性剤及びノニオン界面活性剤の添加する層は写真感光材料の少なくとも1層であれば特に限定されず、例えば表面保護層、乳剤層、中間層、下塗層、バック層などを挙げることができる。

本発明で使用する及び含弗素界面活性剤、ノ

ニオン界面活性剤の使用量は写真感光材料の1平方メートルあたり0.0001g～1gであればよいが、より好ましくは0.0005～0.5g、特に好ましいのは0.0005g～0.2gである。又、本発明のこれらの界面活性剤は2種類以上混合してもよい。

又、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,1,1-トリメチロールプロパン等、特開昭54-89626号に示されるようなポリオマール化合物を本発明の保護層あるいは他の層に添加することができる。

本発明の写真構成層には他の公知の界面活性剤を単独または混合して添加してもよい。それらは塗布助剤として用いられるものであるが、時としてその他の目的、例えば乳化分散、増感その他の写真特性の改良等のためにも適用される。

又、本発明に於ては、清性化組成物、例えば米国特許第3,079,837号、同第3,080,317号、同第3,545,970号、同第3,294,537号及び特開昭52-129520

号に示されるような変性シリコン等を写真構成層中に含むことができる。更に高級脂肪酸エステルも有効である。

本発明の写真感光材料は写真構成層中に米国特許第 3, 411, 911 号、同 3, 411, 912 号、特公昭 45-5331 号等に記載のポリマ—ラテックスを含むことができる。

本発明の写真感光材料におけるハロゲン化銀乳剤層およびその他の親水性コロイド層は各種の有機または無機の硬化剤（単独または組合せて）により硬化せらる。

特に本発明で好ましいハロゲン化銀カラー写真感光材料の代表例としてカラーリバーサルフィルムとカラーネガフィルムをあげることができる。特に一般用カラーネガフィルムが好ましいカラー写真感光材料である。

以下一般用カラーネガフィルムを用いて説明する。

本発明の感光材料は、支持体上に青感色性層、緑感色性層、赤感色性層のハロゲン化銀乳剤層の

細書に記載されているようなカプラー、D1R 化合物等が含まれていてもよく、通常用いられるように混色防止剤を含んでいてもよい。

各单位感光性層を構成する複数のハロゲン化銀乳剤層は、西独特許第 1, 121, 470 号あるいは英国特許第 923, 045 号、特開昭 57-112751 号、同 62-200350 号、同 62-206541 号、同 62-206543 号、同 56-25738 号、同 62-63936 号、同 59-202464 号、特公昭 55-34932 号、同 49-15495 号明細書に記載されている。

ハロゲン化銀粒子は、立方体、八面体、十四面体のような規則的な結晶を有するもの、球状、板状のような変則的な結晶形を有するもの、双晶面などの結晶欠陥を有するもの、あるいはそれらの複合形でもよい。

ハロゲン化銀の粒径は、約 0.2 ミクロン以下の微粒子でも投影面積直径が約 10 ミクロンに至るまでの大サイズ粒子でもよく、多分散乳剤でも

少なくとも 1 層が設けられていればよく、ハロゲン化銀乳剤層および非感光性層の層数および層順に特に制限はない。典型的な例としては、支持体上に、実質的に感色性は同じであるが感光度の異なる複数のハロゲン化銀乳剤層から成る感光性層を少なくとも 1 つ有するハロゲン化銀写真感光材料であり、該感光性層は青色光、緑色光、および赤色光の何れかに感色性を有する単位感光性層であり、多層ハロゲン化銀カラー写真感光材料においては、一般に単位感光性層の配列が、支持体側から順に赤感色性層、緑感色性層、青感色性の順に設置される。しかし、目的に応じて上記配置順が逆であっても、また同一感色性層中に異なる感光性層が挟まれたような設置順をもとりえる。

上記、ハロゲン化銀感光性層の間および最上層、最下層には各層の中間層等の非感光性層を設けてもよい。

該中間層には、特開昭 61-43748 号、同 59-113438 号、同 59-113440 号、同 61-20037 号、同 61-20038 号明

単分散乳剤でもよい。

本発明に使用できるハロゲン化銀写真乳剤は、例えばリサーチ・ディスクロージャー (RD) No. 17643 (1978 年 12 月)、22~23 頁 "1. 乳剤製造 (Emulsion preparation and typea)"、および同 No. 18716 (1979 年 1 月)、648 頁、グラフキデ著「写真の物理と化学」、ポールモンテル社刊 (P. Glafkides, Chemicel Phisique Photographique, Paul Montel, 1967)、ダフィン著「写真乳剤化学」、フォーカルプレス社刊 (G.F. Duffin, Photographic Emulsion Chemistry (Focal Press, 1966))、ゼリクマンら著「写真乳剤の製造と塗布」、フォーカルプレス社刊 (V.L. Zelikman et al., Making and Coating Photographic Emulsion, Focal Press, 1964) などに記載された方法を用いて調製することができる。

米国特許第 3, 574, 628 号、同 3, 655, 394 号および英国特許第 1, 413, 748 号などに記載された単分散乳剤も好ましい。

また、アスペクト比が約 5 以上であるような平板状粒子も本発明に使用できる。平板状粒子は、ガトフ著、フォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング (Gutoff, Photographic Science and Engineering)、第 14 巻、248～257 頁 (1970 年)；米国特許第 4,434,226 号、同 4,414,310 号、同 4,433,048 号、同 4,439,520 号および英国特許第 2,112,157 号などに記載の方法により簡単に調製することができる。

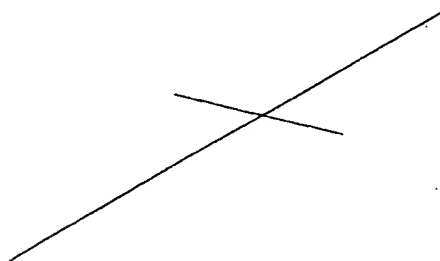
結晶構造は一様なものでも、内部と外部とが異なるハロゲン組成からなるものでもよく、層状構造をなしていてもよい。また、エビタキシャル接合によって組成の異なるハロゲン化銀が接合されていてもよく、また例えばロダゲン、酸化鉛などのハロゲン化銀以外の化合物と接合されていてもよい。

また種々の結晶形の粒子の混合物を用いてもよい。

ハロゲン化銀乳剤は、通常、物理熟成、化学熟

成および分光増感を行ったものを使用する。本発明の効率は、金化合物と含イオウ化合物で増感した乳剤を使用したときに特に顕著に認められる。このような工程で使用される添加剤はリサーチ・ディスクロージャー No 17643 および同 No 18716 に記載されており、その該当箇所を後掲の表にまとめた。

本発明に使用できる公知の写真用添加剤も上記の 2 つのリサーチ・ディスクロージャーに記載されており、下記の表に関連する記載箇所を示した。



添加剤種類	RD17643	RD18716
1 化学増感剤	23頁	648頁右欄
2 感度上昇剤		同上
3 分光増感剤、 強色増感剤	23～24頁	648頁右欄～ 649頁右欄
4 増白剤	24頁	
5 かぶり防止剤 および安定剤	24～25頁	649頁右欄～
6 光吸収剤、フイ ルター染料、紫 外線吸収剤	25～26頁	649頁右欄～ 650頁左欄
7 ステイン防止剤	25頁右欄	650頁左～右欄
8 色素画像安定剤	25頁	
9 硬膜剤	26頁	651頁左欄
10 ハインダー	26頁	同上
11 可塑剤、潤滑剤	27頁	650頁右欄
12 塗布助剤、表面 活性剤	26～27頁	650頁右欄

また、ホルムアルデヒドガスによる写真性能の劣化を防止するために、米国特許 4,411,987 号や同 4,435,503 号に記載されたホルムアルデヒドと反応して、固定化できる化合

物を感光材料に添加することが好ましい。

本発明には種々のカラーカプラーを使用することができ、その具体例は前出のリサーチ・ディスクロージャー (RD) No 17643、VII-C～G に記載された特許に記載されている。

水中油滴分散法に用いられる高沸点溶媒の例は米国特許第 2,322,027 号などに記載されている。

水中油滴分散法に用いられる常圧での沸点が 175℃ 以上の高沸点有機溶剤の具体例としては、フタル酸エステル類、リン酸またはホスホン酸のエステル類、安息香酸エステル類、アミド類、アルコール類またはフェノール類、脂肪族カルボン酸エステル類、アニリン誘導体、炭化水素類などが挙げられる。また補助溶剤としては、沸点が約 30℃ 以上、好ましくは 50℃ 以上約 160℃ 以下の有機溶剤などが使用でき、典型例としては酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸エステル、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-エトキシエチルアセテート、ジメチルホルムアミド



などが挙げられる。

ラテックス分散法の工程、効果および含浸用のラテックスの具体例は、米国特許第 4, 199, 363 号、西独特許出願 (O L S) 第 2, 541, 274 号および同第 2, 541, 230 号などに記載されている。

本発明の感光材料は乳剤層を有する側の全親水性コロイド層の膜厚の総和が  $28\mu\text{m}$  以下であり、かつ、膜膨潤速度  $T\%$  が 30 秒以下が好ましい。膜厚は、25℃ 相対湿度 55% 調湿下 (2 日) で測定した膜厚を意味し、膜膨潤速度  $T\%$  は、当該技術分野において公知の手法に従って測定することができる。例えばエー・グリーン (A. Green) らによりフォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング (Photogr. Sci. Eng.)、19 巻、2 号、124～129 頁に記載の型のスエロメーター (膨潤計) を使用することにより測定でき、 $T\%$  は発色現像液で 30℃、3 分 15 秒処理した時に到達する最大膨潤膜厚の 90% を飽和膜厚とし、この  $T\%$  の膜厚に到達するまでの時間

3, 924 号に記載されている。

次に本発明で使用されるカートリッジは合成プラスチックを主成分とする。

本発明のプラスチックの成形には、必要に応じて可塑剤をプラスチックに混合する。可塑剤としては、例えば、トリオクチルホスフェート、トリブチルホスフェート、ジブチルフタレート、ジエチルセバケート、メチルアミルケトン、ニトロベンゼン、 $\gamma$ -バレロラクトン、ジ- $n$ -オクチルサクシネート、ブromoナフタレン、ブチルバルミテートなどが代表的なものである。

本発明に用いるプラスチック材料の具体例を以下に挙げるが、これらに限定されるものではない。

具体例にはポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリモノクロロトリフルオロエチレン、塩化ビニリデン樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合樹脂、メチルメタクリル樹脂、ビニルホルマール樹脂、ビニルブ

と定義する。

膜膨潤速度  $T\%$  は、バインダーとしてのゼラチンに硬膜剤を加えること、あるいは塗布後の経時条件を変えることによって調整することができる。また、膨潤率は 150～400% が好ましい。膨潤率とは、さきに述べた条件下での最大膨潤膜厚から、式：(最大膨潤膜厚-膜厚)/膜厚に従って計算できる。

本発明に従ったカラー写真感光材料は、前述の R D. No 17643 の 28～29 頁、および同 No 18716 の 615 左欄～右欄に記載された通常の方法によって現像処理することができる。

本発明のハロゲン化銀カラー感光材料には処理の簡略化及び迅速化の目的で発色現像主薬を内蔵しても良い。内蔵するためには、発色現像主薬の各種プレカーサーを用いるのが好ましい。例えば米国特許第 3, 342, 597 号のインドアニリン系化合物、同第 3, 342, 599 号、リサーチ・ディスクロージャー 14, 850 号及び同 15, 159 号記載のシッフ塩基型化合物、同第 1

チラール樹脂、ポリエチレンテレフタレート、テフロン、ナイロン、フェノール樹脂、メラミン樹脂等がある。

本発明に特に好ましいプラスチック材料はポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレンなどである。

更に本発明のカートリッジは、各種の帯電防止剤を含有してもよい。帯電防止剤は特に限定されないが、カーボンブラック、本発明の金属酸化物粒子、ノニオン、アニオン、カチオン、ベタイン系界面活性剤、ノニオン、アニオン、カチオン及びベタインポリマー等を好ましく用いることができる。これらの帯電防止されたカートリッジとして特開平 1-312537 号、同 1-312538 号に記載されている。

通常カートリッジは、透光性を付与するためにカーボンブラックや顔料などを練り込んだプラスチックを使って製作される。

更に又その形体は現在のサイズのままでよいが、現在 25mm/m のカートリッジの径を 22mm

／m以下、好ましくは20m／m以下、14m／m以上とするとカメラの小型化に有効である。又現在のカートリッジでは、カメラのフィルム駆動部と係合する側のスプールの先端が出ており、カメラの小型化の障害になっているのでこの部分をなくすのは好ましい。この結果として現在約35ccあるカートリッジの容積を減少できる。カートリッジケースの容積は30cc以下、好ましくは25cc以下、さらに好ましくは20cc以下とすることが好ましい。カートリッジおよびカートリッジケースに使用されるプラスチックの重量は1g以上25g以下、好ましくは5g以上15g以下である。

カートリッジケースの内容積とカートリッジおよびカートリッジケースに使用されるプラスチックの比率は4～0.7、好ましくは3～1である。

本発明における135カラー感光材を内蔵したカートリッジの場合、カートリッジおよびカートリッジケースに使用されるプラスチックの総重量は通常1g以上25g以下、好ましくは5g以上1

5g以下である。

次に本発明で述べるカラー感光材を内蔵したカートリッジの形態について記す。

本発明のカートリッジは、その形態について特に限定されないが、市販されているカメラに適合するものであることが好ましい。更に又、本発明のカラー感光材を内蔵したカートリッジに適合する新たなカメラに用いても良い。これらの具体的なカートリッジについての例を第1図（更に内部構造については第2図～第4図）に挙げる。

#### 〔実施例〕

以下に実施例をあげて、本発明を更に詳細に説明するが、これらに限定されるものではない。

#### 〔実施例〕

#### (1) ベース作成

支持体上に以下に記す組成物をワイヤーバーで塗布し、60℃乾燥後、UV照射した（一部のサンプル異なる）。UV照射は120w／cm<sup>2</sup>高圧水銀灯を使用し、N<sub>2</sub>雰囲気下で5秒間行ない感光材料用のベースを作成した。

表 1

ベース No.	支持体	塗布組成物	UV照射	固型分 <sup>1)</sup> 塗布厚み
1-1	トリアセチルセルロースフィルム	なし	なし	—
1-2	"	(a)	あり	5 μ
1-3	"	(b)	"	"
1-4	"	(c)	"	"
1-5	"	(d)	なし	"
1-6	"	(e)	あり	"

<sup>1)</sup> 乾燥後の塗布固型分厚み

#### (2) 感光材料の調製

前記作成したベースの反対側に、ゼラチンを主成分とした下塗りを施し、その上に下記に示すような組成の各層を重層塗布し、多層カラー感光材料である試料を作製した。

特開昭2-93641号実施例1に記載の感光性層と全く同様にして感光性層を作成した。

但し第2保護層には表1のごとく含弗界面活性剤を添加した。

#### (3) サンプルの加工

#### 組成物

(a)	サートマー9505（ウレタン	
	アクリレート：ソマル社製）	15g
	ペンタエリスリトールトリアク	
	リレート	15g
	アセトン	70g
	1-ヒドロキシシクロヘキシル	
	フェニルケトン	1.5g

(b) 組成物(a)記載のペンタエリスリトールトリアクリレートペンタエリスリトールテトラアクリレートに替えた以外は組成物(a)と同じ。

(c) 組成物(a)記載のアセトンを除いた以外は組成物(a)と同じ。

(d)	ジアセチルセルロース	2g
	アセトン	100g

(e) 組成物(a)記載のサートマー9505（ウレタンアクリレート）をアロニックスM1200（ウレタンアクリレート：東亜合成社製）10gに替えた以外は、組成物(a)と同じ。

試料を 135mm 巾の図 1 に示すフォーマットの  
24 枚撮りのフィルムに裁断加工した。これらの  
試料の現像は以下の様に行なった。

カラー現像	3 分 15 秒
漂 白	6 分 30 秒
水 洗	2 分 10 秒
定 着	4 分 20 秒
水 洗	3 分 15 秒
安 定	1 分 05 秒

各工程に用いた処理液組成は以下の通りであっ  
た。

#### カラー現像液

ジエレントリアミン五酢酸	1.0 g
1-ヒドロキシエチリデソール	
1-ジホスホン酸	2.0 g
亜硫酸ナトリウム	4.0 g
炭酸カリウム	30.0 g
臭化カリウム	1.4 g
沃化カリウム	1.3 mg
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.4 g

重亜硫酸ナトリウム	4.6 g
水を加えて	1.0 l
	pH 6.6

#### 安 定 液

ホルマリン (40%)	2.0 ml
ポリオキシエチレン-p-モノ ノニルフェニルエーテル	
(平均重合度 10)	0.3 g
水を加えて	1.0 l

#### (4) 耐傷性評価

##### (i) 引掻強度

現像処理前のサンプルバック面 (感光材料が塗  
られていない面) に、先端 0.025mm R のダイ  
ア針を垂直にあて、連続荷重をかけサンプルバ  
ック面を 60 cm/min の速度で引掻く。(25℃、  
60%RH)

引掻き後のサンプルをシャーカステン上にのせ、  
透過で傷の見えるはじめる荷重を引掻強度とした。

##### (ii) 表面こすり試験

4-(N-エチル-N-β-ヒ  
ドロキシエチルアミノ)-2

-メチルアニリン硫酸塩	4.5 g
水を加えて	1.0 l
	pH 10.0

#### 漂 白 液

エチレンジアミン四酢酸第二鉄

アンモニウム塩	100.0 g
---------	---------

エチレンジアミン四酢酸二ナト

リウム塩	10.0 g
------	--------

臭化アンモニウム	150.0 g
----------	---------

硝酸アンモニウム	10.0 g
----------	--------

水を加えて	1.0 l
-------	-------

pH 6.0

#### 定 着 液

エチレンジアミン四酢酸二ナト

リウム塩	1.0 g
------	-------

亜硫酸ナトリウム	4.0 g
----------	-------

チオ硫酸アンモニウム水溶液

(70%)	175.0 ml
-------	----------

1cm 角に裁断したキクロンタワシに 500g の  
荷重をかけ、60 cm/min の速度で 1 回こすり、  
反射光で見える傷のつく程度を調べた。傷が付き  
にくいものから、つきやすいものまで順に○、△、  
×の三段階で評価した。(25℃、60%RH)

(iii) 現像処理後のサンプル 10 本を、(a)シャ  
ーカステン上におき、透過光でみえる傷の数、(b)  
サンプルバック面の反射光でみえる傷の数を調べ  
た。(○：傷無し、×：傷あり)

#### (5) 接着性評価

現像処理後の感光材料バック面にカッターナイ  
フでクロス状に傷をつけたのち、粘着テープをは  
りつけ、該テープをはがしたときに、バック面に  
塗設された保護被覆層がどの位残ったかを調べる。  
(○：全て残った、△：50%以上残った、×：  
50%未満)

結果を表 2 に示す。

感光材料 No	バツ No	耐 傷 性 評 価 <sup>1)</sup>				接着性
		(1)	(2)	(3)-(a)	(3)-(b)	
2-1	1-1	15	×	×	×	—
2-2	1-2	105	○	○	○	○
2-3	1-3	100	○	○	○	○
2-4	1-4	100	○	○	○	△
2-5	1-5	20	×	△	△	○
2-6	1-6	90	○	○	○	○

<sup>1)</sup> 前記評価法(i)～(iii)による。

表2より、本発明の保護被覆層により、耐傷性が改良され、又、アセトンを添加した組成物を塗布した場合(2-2、2-3、2-6)は接着性も改良されることが判る。

(発明の効果)

本発明の保護層は放射線照射により硬化されたことにより、耐傷性及び耐接着性が著しく改善された。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明に係る写真フィルムパトローネ

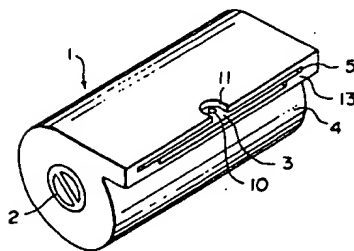
の斜視図、第2図は写真フィルムの先端部分の状態を示す平面図、第3図は同パトローネの断面図、第4図は同パトローネの内部を示す一部破断図である。

(符号の説明)

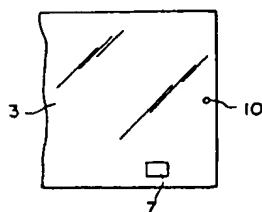
- 1 …… 写真フィルムパトローネ
- 2 …… スプール
- 3 …… 写真フィルム
- 4 …… パトローネ本体
- 5 …… フィルム引き出し口
- 7 …… パーフォレーション
- 8 …… 隆起部
- 9 …… 突起部
- 10 …… 孔
- 11 …… 切り欠き
- 12 …… フィルム引き出し通路
- 13 …… 段部

特許出願人 富士写真フィルム株式会社

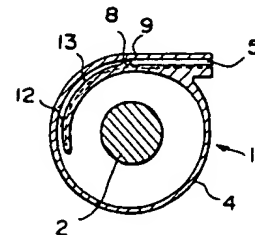
第 1 図



第 2 図



第 3 図



第 4 図

